

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

Powered by Dialog

Polyester prodn by dialkyl aromatic dicarboxylate alcoholysis - and polycondensation using catalyst contg metal salt and group vcpd
Patent Assignee: IMPERIAL CHEM IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 2119704	A				197145	B	
NL 7105372	A				197145		
JP 46005395	A				197150		
FR 2086254	A				197211		

Priority Applications (Number Kind Date): GB 7019286 A (19700422)

Abstract:

DE 2119704 A

Film- and fibre-forming light-coloured polyesters with low yellowing are produced by 2-step process; (1) alcoholysis of a mixture containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a dihydric alcohol and (2) polycondensation of bi-ester formed from dihydric alcohol and the aromatic dicarboxylic acid, where both steps take place in the presence of a catalyst system which consists of a mixture of (a) a metal salt containing the anion of a weak acid, including oxide, and (b) a cpd. X₃-O-ZX₁X₂(=O) (where X₁ is -R or -OR, X₂ is R and X₃ is H or R, and R is a monovalent opt. subst. hydrocarbyl, and Z is a Group VB element with atomic No. above 7).

Pref. R has 1 - 8C, and Z is P, suitable P cpds. being dialkyl alkyl phosphonates.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 829477

優先権主張

国名 英国
出願日 1970年4月22日

(2000A)

昭和46年 4月22日

特許庁長官 著作権 学校

1. 発明の名称

ポリエステル類の製造法

2. 発明者

住所 英国ヨークシャー州ハロゲート、バーン・4F 42
ブリッジ・スプリング・レイン 43番
「ベックフィールド」

氏名 ジエームス・アンガス・クイルソン・レイド

住所 英国チエシャー州ターボーレイ、
チャーチル・ドライブ 40番

氏名 ピーター・フレデリック・ジャクソン

3. 特許出願人

住所 英国ロンドン市エス・ダブリュー 1区
ミルバンク、イムペリアル・ケミカル・ハウス
(番地なし)

名称(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・
リミテッド

代表者 エイ・エイ・ミース

国籍 英国

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル205号室
電話 東京(03) 6641番(大代)

氏名 (2770) 井田士盛 滉三 (外2名)

16 025770

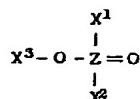
明細書

1. [発明の名称]

ポリエステル類の製造法

2. [特許請求の範囲]

(1) 芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと
2種アルコールとを含む混合物のエステル交換反
応および(2)生成した該芳香族ジカルボン酸のビス
(2種アルコール)エスナルのその性に従く重複
合反応による2段法であつて、該2段反応はいす
れも酸化物を含めて剝離性アニオンを含有する金
属塩と式



(式中、 X^1 は $-R$ または $-OR$ 、 X^2 は R 、 X^3 はH
または R であり、 R は1種の炭化水素基または炭炭

(1)

② 特願昭46-27770 ① 特開昭46-5395

④ 公開昭46(1971)1129

審査請求 無

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

府内整理番号

6637 46

6417 43

6417 43

⑤ 日本分類

26 D6

16 C61

16 C613

化水素基の置換誘導体であつて、Zは7より大き

な原子番号をもつ第VIB族の元素である)の化合

物との混合物からなる触媒系の存在下で行われる、

高分子ポリエステル類の2段製造方法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は芳香族ジカルボン酸類および2種アル
コール類の高分子ポリエステル類の製造に関する
ものである。

芳香族ジカルボン酸類および2種アルコール類
の高分子ポリエステル類は、物理的および化学的
性質の望ましい組合せをもつたフィルム類、繊維
類および成形品類に使えることができる有用な熱
可塑性材料であることが知られている。そのよう
なポリエステル類の例としては、例えば、テレフ
タル酸または1,2-ジカルボキシフェノキ

(2)

シ) エタンおよびエチレングリコールまたはブタジエン-1,4-ジオールまたは1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサンから製造されるポリエステル類がある。これらポリエステル類の製造のために多数の方法が選択されたが、しかし一般にこれらの方法は、芳香族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステルの生成およびこの中間物の高分子ポリエステルへの重結合を経て進行し、その間減圧下溶融状態で加熱することにより2価アルコールの損失をともなう。該ビスエステルは通常芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとの反応(一般にエステル交換反応とよばれる)により生成される。

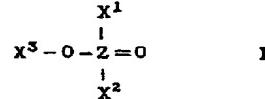
該エステル交換方法および重結合による高分子ポリエステルへの該変換の両方とも、一般に金属

(3)

のビス(2価アルコール)エステルからなることが好ましい。

本発明によれば、(i)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとを含む混合物のエステル交換および生成した該芳香族ジカルボン酸の該ビス(2価アルコール)エステルのその後に続く重結合による高分子ポリエステル類製造の2段法において、該2段反応は両方とも、酸化物を含めて陽離性アニオンを含有する金属塩と

式 I



(式 I 中、 X^1 は $-R$ または $-OR$ 、 X^2 は R で X^3 は H または R であり、 R は 1 個の炭化水素基または炭化水素基の置換基等である) の化合物との

(5)

特開 昭46-5395 (2)
鋼またはそれらの誘導体である触媒膜の使用により促進することができる。大抵のあり当たりの方法では、エステル交換と重結合に対し異った触媒膜が使用されている。本発明者らは本発明に従つて、初めの該エステル交換反応に対しておよびその後に続く該重結合に対して単一の触媒を使用する方法を提供する。

通常、該重結合可能な材料は、実質上専ら 1 種またはそれ以上の芳香族ジカルボン酸類のビス(2価アルコール)エステル類からなることが好ましい。しかしながら少程度の他の重結合可能な材料の存在は、所望ならば、例えば染色性を改善するために、許容されるであろう。通常、該重結合可能な混合物の少なくとも 8.5 モル%、好ましくは少なくとも 9.5 モル% は芳香族ジカルボン酸

(4)

混合物からなる触媒系の存在下で行をわれる。

R の好ましい例は、アルキルがシクロアルキルを含む場合のアルキル、アルカリル基團である。好ましくは R は、例えばメチル、エチル、プロピル異性体、ブチル異性体、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチルおよびベンジルにおけるように 1 ~ 8 個の炭素原子をもつ。しかしながら、R は 8 値以下の炭素原子を含むことが好ましい一方、R に例えばデシル、ドデシルおよびナフチルにおけるように 8 個より多い炭素原子が存在することが許されないわけではない。R における水素原子の 1 個またはそれ以上が、所望ならば、他の 1 個の置換の原子または基、例えばヘライト、 $-NR_2R'$ 、 $-NO_2$ 、 $-COCR'$ 、 $-COOR'$ 、 $-COR'$ 、 $-OR'$ 、 $-SO_2OR'$ または $-OSO_2R'$ (この場合 R' および

(6)

R^n の n のは水素または、例えば1～6個の炭素原子をもつ1価の炭化水素基である)によつて置換されていてよい。もし該触媒が該重結合可能な混合物と反応することを避けなければならぬならば、該複数の置換された基(たとえあつても)にはクエリビチノフ水素がないことが好ましい。 Z は7より大きな原子番号をもつ第VIB族元素である。好ましくは Z は錳または、程度は劣るが、砒素であるが、しかし第VIB族の錳または砒素よりも重い元素の使用も許されないわけではない。

非常に適当な鈍化化合物類は、該複数のアルキル基(同一または異ついててもよい)が1～6個、好ましくは1または2個の炭素原子を含むジアルキルアルキルカルボン酸酯である。ジメチルメ

(7)

チル鈍化エステルが特に好ましい。

該金属塩類における好ましい金属類は、亜鉛(Zn^{2+})、マンガン(Mn^{2+} および Mn^{3+})、ランタン(La^{3+})、カルシウム(Ca^{2+})、カドミウム(Cd^{2+})およびアルミニウム(Al^{3+})である。

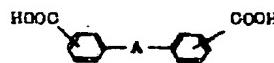
好ましい塩類は、有機酸塩またはアセチルアセトンのようなエノール化できるドージケトン類のアニオン類を含む。酢酸亜鉛のような直鎖の脂肪族酸塩類が特に好ましい。

本発明者らは特に、酢酸亜鉛とジメチルメチル鈍化塩との組合せは、該触媒の各成分が既述である芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルの0.05重量%より少ない濃度で、該反応に催化作用を示すことができ、醇濃度が高くかつ黄変度の低いポリエスチル酸をえることを発見した。

(8)

本発明に從つて、これらの触媒を、主としてまたは完全に芳香族ジカルボン酸類のビス(2-ヒドロキシカルボン酸)エステル類からなる直結合可能な混合物の高分子ポリマーの製造を促進するために使用することができる。

本発明は特にポリエスチル酸の製造に応用することができ、その場合ジカルボン酸は少なくとも8.0モル当量アラフィタル酸であるが他の芳香族酸類もまた使用することができる。他の芳香族ジカルボン酸類の例は、イソフタル酸および例え式



(式II中、 A は直鎖置換または反応条件下では不活性である2価の原子もしくは基である)によつて表わされる二級ジカルボン酸類を含む。

(9)

使用できる2価アルコール類の例としては、 α -ルーバリメチレンジリコール酸、特に偏光式 $HO(CH_2)_zOH$ (式中、 z は2～10)をもつドリコール酸、分枝脂肪族ジオール酸例えは3,5-トリメチルヘキサン-1,6-ジオールおよびキオベントルグリコール、ならびに脂環式ジオール酸例えは1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンおよび2,2,4,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオールがある。エチレンジリコールおよびブタンジオールが好ましく、特に前者が好ましい。

使用される触媒の量は、アラフィタル酸ジメチルエスチルの量(または、もし他の酸類が用いられるならば、その当量)に対する金属塩の量多にに基づき計算すると、0.0001～1%の範囲内、

00

特開 昭46-5395 (4)

好ましくは0.005~0.2%である。添加される第V族化合物の量は好ましくは該金属塩とのモル比で1:1~2:1である。

該触媒をこれらの濃度で使用すると迅速な反応を達成することができる。さらに、本発明の多数の触媒を使用した場合の溶融ポリエスチルの透明度は、例えば酢酸金属塩類のみおよび金属酸化物類に基づいたあたりの触媒系を使用する多数の方法から得られた高分子量ポリエスチル類の透明度よりも良好であることが観察された。所望ならばさらに大量の該触媒を使用できるが、得られる反応速度における何らかのそれ以上の利益は該ポリエスチル生成品における変色により相殺されるかもしれない。

あたりの反応条件を、該ビスクグリコールエ

ステルまたはオリゴマーの製造および該ビスクグリコールエスチルまたはオリゴマーのその後に続く重結合のために用いてもよく、また複数の他の付加物を、例えばつや消し、安定化、着色および/または該高分子量ポリエスチル生成品をさらに変性するために、該複数の反応の前、中または後で含ませてもよい。

本発明をつきの実施例によりさらに具体的に説明するが、実施例中「部」はすべて「重量部」を指す。

輝度(L)および黄変(Y)は、ザ・マニユフアクチャラーズ・エンジニアリング・アンド・エクイップメント・コーポレーションにより製作された機器色計"カラーマスター(Colormaster)"を用いて決定した。

実施例 1

重合釜は、真空切換口、窒素注入口、かくはん棒、反応材料を仕込むための設備および揮発性固生物を除去するための設備をもつた金属製重合容器からなつたものである。

該容器に窒素ガスを導入して貯蔵のすべての空気を除去し、ついで遊離ガスのふん団気のもと1.00部のテレフタル酸ジメチル、7.1部のエレンクリコール、0.015部の酢酸二水塩および0.017部のジメチルメチル構造エスチルを仕込んだ。該化合物を200℃に加熱し、該メタノールの蒸留が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ1時間20分であつた。ついで1.5部の二酸化チタンを添加し、温度を280℃に昇温した。それから該容器内の圧力を30分間以上を要して

0.5~1.0の絶対圧力に減圧し、加熱を280℃で1時間続けた。白色の重合反応生成物は、8.0%のポリマーを100mlのオクロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると16.26の相対粘度をもつていた。輝度=80.6。黄変度=1.7。

実施例 2

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸亜鉛を0.037部の酢酸マンガン四水塩に代えまたジメチルメチル構造エスチルの使用量を0.038部に増加した。0.5~1.0の絶対圧力のもと280℃での加熱を1時間15分間行なつた。白色の重合反応生成物は、8.0%のポリマーを100mlのオクロロフェノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると16.65の相対粘度を

もつていた。輝度 = 8.03。黄変度 = 2.0。

実験例 五

実験例 1 の方法を繰り返したが、しかし酢酸亜鉛の量を 0.028 部に増加しましたジメチルメチル酸塩エステルを 0.019 部のジエチルエチル酸塩エステルに代えた。0.5 atm H₂ 絶対圧力のもと 280℃での加熱を 49 分間行なつた。白色の混合反応生成物は、E.I.T. のポリマーを 100 mg の 0-タロロフェノールに溶した溶液につき 25℃で測定された結果によると 16.65 の相対粘度をもつていた。輝度 = 8.03。黄変度 = 2.0。

実験例 4-22

本発明による粗々の触媒を試験するため、つきの複数の方法を用いた。

エステル交換は有効を蒸留塔を具えたガラス密

封内で行つた。テレフタル酸ジメチルおよびエチレングリコールを塗素のふん団気のもとで放電器に接触性とともに K480 : 582 : 0.01 - 0.4 部の比率で仕込んだ。該化合物を 200℃に加熱し、該メタノールの蒸発が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ 2 時間であつた。

2つの一般重総合方法を用いた。方法 A においては、反応物の液面以下に浸せきした塗素注入入口を具え、該塗素注入によりかくはんを行なうガラス製重総合容器を用いた。真空切換口および調滑性材料のための緩衝装置の設備ももつた。

方法 B においては、二重らせん金属かくはん組を具えたステンレススチール製オートクレーブを用いた。該ビス(エチレングリコール)エステルを該重総合容器に仕込んだ。

第
章

A, B 両方法において、2.4 部の二酸化チタンを、ついでもしつや削しボリマーが所望ならば、この量まで加えた。それから温度を 280℃に昇温した。該容器内の圧力をついて 30 分間以上を要して 0.5 atm H₂ 絶対圧力に減圧し、また加熱を該ガラス容器では 285℃で 3 時間または該スチール容器では 1.5 時間続けた。該混合反応生成物をテルルーカニストローテーの上へ押出し、該固有粘度 (I.V.) をらびにしおよび Y 値 (二酸化チタンを加えなかつた場合) を測定した。

固有粘度は、0-タロロフェノールに溶した 1 mol/L 濃度にて 25℃で測定された相対粘度から決定した。

略号: Me = メチル, Et = エチル, 1Pr = インプロピル, Ph = フェニル, Ac = アセテート, Acac = アセ

カルアセトキート。

実験例 4-9

1組のポリマー組を方法 A により 0.015 重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく) の酢酸亜鉛二水塩と、粗々の鈍化化合物で製造した。結果を次にまとめる。

実験例 番	鈍化化合物	重合 1 モル当 りの MEA 数	I.V.	L	Y
4	Me ₂ (Ph)P(O)OMe	2	0.48	85	9
5	Me ₂ (Ph)P(O)OMe	1	0.46	86	5
6	Me ₂ (Ph)P(O)OH	2	0.55	80	12
7	Me ₂ (Ph)P(O)OH	1	0.55	78	14
8	Me ₂ P(O)OH	2	0.55	78	15
9	Me ₂ P(O)OH	1	0.57	84	8

実験例 10-14

1組のポリマー組を方法 A を用い 0.025 重量%

第
章

特開 昭46-5395 (1)

(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガンと、種々の鉱化合物で製造した。結果を次表にまとめる。

実験例 番号	鉱化合物	マグネシウム 当りのモル 数	IV	L	Y
10	(EtO) ₂ P(O)Mo	2	0.56	89	12
11	(iPrO) ₂ P(O)Mo	1	0.48	81	21
12	Mo(Pn)P(O)OMo	2	0.45	84	8
13	Mo(Pn)P(O)OMo	1	0.56	86	12
14	Mo ₂ P(O)OH	1	0.55	86	13

実験例 14-19.

1組のポリマー類を方法Bを用い0.015重量
% (テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛
二水塩と、種々の鉱化合物で製造した。結果を次
表にまとめる。

50
55

実験例 番号	鉱化合物	金属化合物	DMTC 当づく金 属化合物 の量 モル 数	初期 1モル 当りの 鉱 化合物 モル 数	E.I. (エスカル 交換) 時間 分	IV
20	Mo ₂ P(O)OH	Al(Ac) ₃	0.036	3	1080	0.72
21	(EtO) ₂ P(O)Et	La(Ac) ₃	0.022	3	120	0.73
22	-	Cd(Ac) ₂ H ₂ O	0.023	2	150	0.80

実験例 23.

ポリマーを方法Bを用い0.015重量% (テレ
フタル酸ジメチルに基づく)の酢酸亜鉛二水塩で、
酢酸塩1モル当り2モルの硫酸ジメチルで製造し
た。0.72の固有粘度をもつ白色ポリマーを得た。

特許出願人 イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・
リミテッド

代理人 弁理士 棚 勝 三

代理人 弁理士 鹿 水 光 雄

代理人 弁理士 宮 岬 賢 次

55
60

4. 代 理 人
住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル205号室
氏 名 (6358) 弁理士 鹿 水 光 雄
住 所 同 所
氏 名 (6804) 弁理士 宮 岬 賢 次

5. 依存書類の目録

- (1) 委任状及証文 各1通
- (2) 特先権証明書及証文 各1通(追つて補充)
- (3) 明細書 1通

55
60

手 続 極 正 書

特開 昭46-5395 (C)

昭和46年7月22日

特許庁長官 井 土 武 久 敏

1. 事件の表記

昭和46年特許第 1,777,479

2. 事件の名称

ボリエスチル類の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住 所

(フノ) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ リミテッド

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル206号室

氏 名(イニシャル)弁理士 潤 雄 泰 三

5. 補正の対象

明細書の(発明の詳細な説明書成
立) (1,777,479) 捕

6. 補正の内容

明細書中下記の箇所を補正する

頁	行	原文	訂正文
8	11	導電塗	導電エスチル
12	24	付加物	添加物
13	9	酢酸二水塩	酢酸二水和物
14	9	四水塩	四水和物
17	8	既存有	固有
18	5	二水塩	二水和物
19	下から2	二水塩	二水和物
21	下から8	二水塩	二水和物

以 上

6. 補正の内容

別紙の通り

英 国 特 許 局

ロンドン市サウサンプトン
ビルディングス 25番

1907年の特許及び意匠法第62条第3項の規定に基づき
本局により会計検査院長官に代つて証明書に署名し、そ
れを発行することを認められた事務官として下記署名の私は、
添付書類は1970年4月22日イムペリアル・ケミカル・
インダストリーズ・リミテッドによりなされた1970年第
19286号の特許出願と共に提出された仮明細書の真の写
しであることをここに証明します。

1971年6月10日確認す。

シーエルナー (署名)

Examples 20-22

Polymers of examples 20-22 were synthesized by using metal catalysts and phosphorus compounds. Time for completion of the trans-esterification of each example was varied with each other and the time was listed in Table below. In each example, 0.5% of titanium dioxide was added as matting agent.

Example No.	phosphorus compound	metal compound	amount of metal compound based on DMT (%)	moles of phosphorus compound per 1 mol of metal compound	E.I.(time of trans-esterification) (min)	IV	
20	Me ₂ P(O)OH	Al(acac) ₃	0.036	3	1080	0.72	
21	(EtO)2P(O)Et	La(Ac) ₃	0.022	3	120	0.73	
22	(EtO)2P(O)Et	Cd(Ac) ₂ H ₂ O	0.023	2	150	0.80	